

УДК 541.64:542.978

ПОЛИМЕРНАЯ ПРИРОДА ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛЕНОВ

Чучин А. Е., Иванилова О. Т.

Рассмотрено влияние молекулярной массы, разветвленности, наличия и положения алкильных, арилалкильных и фенильных заместителей в ароматическом ядре, а также числа ароматических ядер в элементарном звене полиариленметиленовых добавок на их реакционную способность в жидкофазных свободнорадикальных процессах (влияние на инициированное окисление загущенного кумола при 90° и инициированную полимеризацию метилметакрилата при 60°), а также в условиях термоокислительной деструкции ПММА при 220°. Показано, что ингибирующая активность полиариленметиленов растет с увеличением молекулярной массы до определенных критических значений, степени разветвленности и с введением объемистых заместителей. Впервые доказана принципиальная возможность существования углеводородных неполисопряженных ингибиторов свободнорадикальных реакций, обусловленная их полимерной природой.

Ранее было показано [1], что присутствие хлорметильных, метилольных и алкоксильных групп в полиариленметиленовых (ПАМ) отрицательно сказывается на их стабилизирующей активности в условиях термоокислительной деструкции ПММА и понижает устойчивость ПАМ к действию высоких температур. Также было обнаружено [2, 3], что молекулярная масса ПАМ оказывает существенное влияние на их реакционную способность в свободнорадикальных процессах.

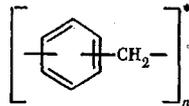
В данной работе предпринята попытка оценить влияние ММ, разветвленности, наличия и положения алкильных, арилалкильных и фенильных заместителей в ароматическом ядре, а также числа ароматических ядер в элементарном звене на ингибирующую активность ПАМ в условиях термоокислительной деструкции ПММА, инициированного окисления загущенного кумола и инициированной полимеризации метилметакрилата (ММА).

ПАМ с $M=300-3000$, получаемые по реакции Фриделя-Крафтса [4], не оказывают ингибирующего действия на процессы, протекающие в средах с низкими значениями вязкостей [3, 5], что отличает их от большинства стабилизаторов полимеров, подход к оценке эффективности которых связан с моделированием термоокислительной деструкции полимеров жидкофазными реакциями, например окислением кумола [6]. В более вязких средах ПАМ приобретают способность ингибировать жидкофазные процессы тем в большей степени, чем более эффективным ингибитором является тот или иной представитель ПАМ в условиях термоокислительной деструкции полимеров [3]. Такая особенность в поведении ПАМ позволяет оценивать их реакционную способность в жидкой фазе. Это имеет по крайней мере два существенных преимущества по сравнению с оценкой реакционной способности в условиях ингибирования термоокислительной деструкции полимеров. Гомогенный характер среды и достаточно низкая температура (90°) исключают дополнительные трудности, связанные с проблемой совместимости ПАМ и полимера, а также с удалением из стабилизируемого полимера низкомолекулярных фракций ПАМ под действием высоких температур, при которых обычно производится оценка скорости термоокислительной деструкции. При этом по своей реакционной способности в различных изученных ранее свободнорадикальных процессах ПАМ располагаются в один ряд [7].

Условия синтеза и характеристики использованных в данной работе ПАМ подробно описаны в работе [8] (табл. 1 и 2).

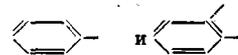
Инициированное окисление кумола (инициатор — ДАК) проводили при 90° в присутствии 0,5 вес. % ПАМ и ПММА, вводимого для создания вязкой среды. Вязкость среды регулировали концентрацией растворенного ПММА и измеряли в вискозиметре Оствальда при $90 \pm 0,25^\circ$. ПММА ($M_v=2,1 \cdot 10^5$) получали полимеризацией ММА в ацетоне. Замедляющее действие полиариленметиленовых добавок на скорость окисления загущенного кумола оценивали по относительному содержанию активного гид-

Полифениленметилены



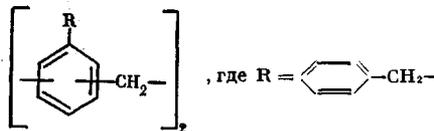
Обозначение	ММ	n	T° тек (термомеханически)	K	O _{акт} ⁰	Деструкция ПММА при 220°	
						τ _{инд.} ч	α _{0,25}
ПФМ-I	350	3	—	1,40	—	0	1,4
ПФМ-II	580	5,5	—	1,70	1,38	0,5	1,6
ПФМ-III	700	7	18–23	1,54	—	1,4	1,9
ПФМ-IV	870	9	20–26	1,32	1,42	1,7	2,0
ПФМ-V	930	10	30–45	1,30	1,50	2,5	2,2
ПФМ-VI	1760	19	50–75	1,63	—	3	2,7
ПФМ-VII	2050	21	55–80	1,58	—	3	2,7
ПФМ-VIII	2370	25	55–80	1,57	2,20	3	2,7
ПФМ-IX	890	9	36	1,40	1,10	1	1,3
ПФМ-X	900	9	26–28	1,35	1,23	1,2	1,7
ПФМ-XI	860	9	-12–-15	1,29	1,50	2	2,2
ПФМ-XII **	490	5	-10–-15	—	4,80	4	2,8

* Наиболее вероятные типы замещений в молекулах ПФМ:

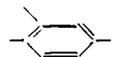


Все ПФМ имели аморфную структуру.

** ПФМ-XII имел строение



и кроме указанных выше типов замещений



роперекисного кислорода $O_{\text{акт}}^{\text{отн}} = O_{\text{акт}}^0 / O_{\text{акт}}^{\text{ПММ}}$, где $O_{\text{акт}}^0$ и $O_{\text{акт}}^{\text{ПММ}}$ — содержание активного

кислорода, накопленного за 350 мин окисления загущенного кумола в отсутствие и в присутствии добавки ПАМ при вязкости $\eta = 3,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с (90°), а также по потерям в весе ПММА при 220°. В последнем случае критериями служили индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ и $\alpha_{0,25}$ — отношение потерь в весе на воздухе при 220° за 8 ч нестабилизированного ПММА и стабилизированного соответствующим ПАМ, взятом в количестве 0,25 вес.%. Потеря в весе нестабилизированного ПММА за это время составляет 79%. Кумол очищали обычным способом. ДАК марки ЧХЗ-57 дополнительной очистке не подвергали. Прибор для окисления кумола и методика определения содержания активного (гидроперекисного) кислорода описаны соответственно в работах [9, 10].

Термоокислительную деструкцию ПММА в присутствии ингибирующих добавок ПАМ при 220 и 245° оценивали по потерям в весе отлитых из бензольных растворов пленок весом ~1 г и толщиной ~0,5 мм [1].

Для оценки реакционной способности (ингибирующей активности) различных ПАМ в условиях термоокислительной деструкции ПММА при 220° необходимо было выбрать такую концентрацию ингибитора, чтобы на кинетических кривых термоокислительной деструкции ПММА наблюдался отчетливый индукционный период, величина которого могла бы служить характеристикой ингибирующей активности ПАМ. Как указано в работе [1], такой концентрацией для полифеноксифениленметилена (ПФОМ) является концентрация, не превышающая 1 вес.%. Из рис. 1 видно, что уже при концентрации полифениленметилена (ПФМ) 0,25 вес.% наблюдается ярко выраженный индукционный период, который увеличивается с ростом концентрации ингибитора и при достижении 1 вес.% превышает 8 ч.

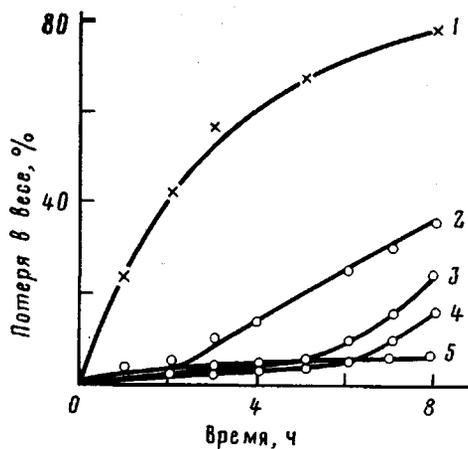


Рис. 1

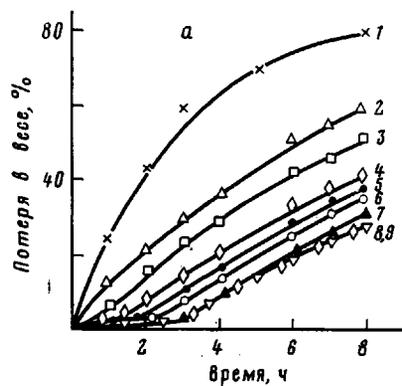


Рис. 2а

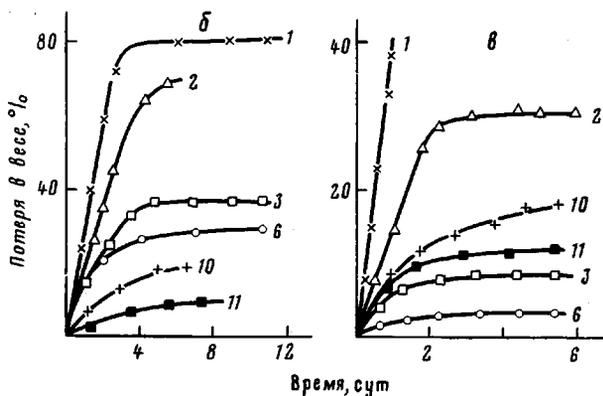


Рис. 2б, в

Рис. 1. Потеря в весе ПММА при 220° на воздухе в присутствии добавок ПФМ-V в количестве, вес. %: 1 - 0; 2 - 0,25; 3 - 0,5; 4 - 0,75; 5 - 1,0

Рис. 2. Потеря в весе ПММА на воздухе при 220 (а) и 215° (б) в присутствии добавок ПФМ (2-9), ПФОМ (10, 11) и без добавок (1), взятых в количестве 0,25 (а) и 5 вес. % (б) и потеря в весе самих ПФМ (в) при 215°: 1 - в отсутствие добавок (кривая 1 на рис. 2, в соответствует образцу ПММА); ММ добавок: 2 - 350 (ПФМ-I); 3 - 580 (ПФМ-II); 4 - 700 (ПФМ-III); 5 - 870 (ПФМ-IV); 6 - 930 (ПФМ-V); 7 - 1760 (ПФМ-VI); 8 - 2050 (ПФМ-VII); 9 - 2370 (ПФМ-VIII); 10 - 380 (ПФОМ-I); 11 - 590 (ПФОМ-II)

Как видно из рис. 2, а ММ ПФМ в пределах 350-2370 заметно влияет на его ингибирующую активность в условиях термоокислительной деструкции ПММА.

Низкомолекулярные представители ПАМ (ПФМ-I и ПФОМ-I, $\bar{M}_n=320$ и 380 соответственно) обладают меньшей ингибирующей активностью, чем ПФМ-II и ПФОМ-II ($\bar{M}_n=580$ и 590 соответственно) (рис. 2, б). Это, по-видимому, не может быть обусловлено большей летучестью низкомолекулярных ПАМ из сферы реакции, поскольку максимальное количество потерь даже не распределенного в полимере ПФМ (ПФМ-I, $\bar{M}_n=350$) не превышает за 5 сут при 215° 30% (рис. 2, в), и, например, при общем содержании добавки в ПММА 5 вес. % остаточное его количество после 5 сут старения при указанных условиях $\geq 3,5$ вес. %. В случае же ПФОМ-II ($\bar{M}_n=590$) потеря в весе собственно олигомера составляет всего 10%, что при такой же (5 вес. %) концентрации ингибитора в полимере соответствует остаточному его количеству 4,5 вес. %. Как видно из приведенных ниже данных [1], добавка ПФОМ-II даже при концентрациях $< 4,5$ вес. % обеспечивает достаточно длительную стабильность ПММА при 220°, и за 6 сут потеря в весе во всех случаях составляет до 5%, т. е. значительно меньше,

Обозначение	Общая формула ПАМ *	ММ	Кристалличность	T° тек	O _{отн} акт	Деструкция ПММА при 220°	
						τ инд, ч	α _{0,25}
ПТМ		800	Аморфный	20-22	5,8	4,7	3,3
ПФЭФМ		560	»	-5	3,0	3,0	2,4
ПФФМ		800	Частично кристаллический (7,5%)	40-80	9,66	5,4	3,8
ПКМ		1480	Аморфный	50-60	29	6	4,1
ПлКМ		570	»	70-120	1,26	1,5	1,4
ПлКМ		600	Частично кристаллический (34-37%)	T _{пл} 200-250	9,66	(0,5)	(1)
ПДМ		700	То же (31%)	T _{пл} 250-280	9,66	(0,5)	(1)
ПНМ		640	» (2,5%)	60-90	5,8	17	26
ПАНМ-1		640	Аморфный	160-180	19,3	20	26
ПФОМ-II		590	»	8	-	-	-

* Наиболее вероятные типы замещений в молекулах ПАМ приведены в работе [8].
 Примечание. Цифры в скобках — данные, не характеризующие реакционную способность ПАМ из-за несовместимости стабилизатора с полимером.

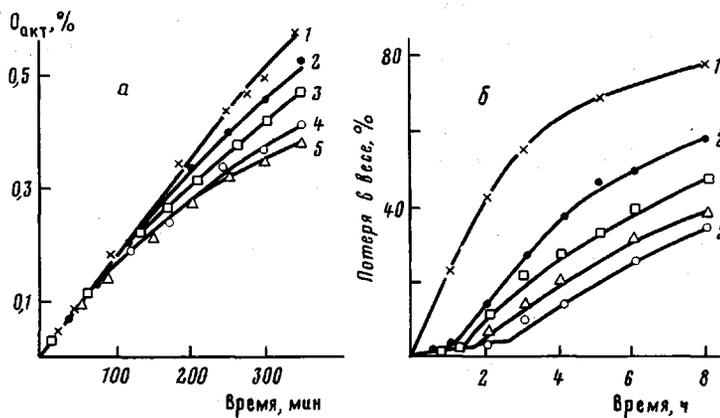


Рис. 3. Влияние разветвленности ПФМ на их реакционную способность: при окислении кумола с загущающей добавкой ПММА (0,01 вес.% ДАК; 90°, $\eta=3,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с) (а); при термоокислительной деструкции ПММА при 220° (б) в присутствии добавок ПФМ, взятых в количестве 0,5 (а) и 0,25 вес.% (б): 1 – в отсутствие добавок, 2 – с добавкой ПФМ-IX, 3 – ПФМ-X, 4 – ПФМ-IV, 5 – ПФМ-XI

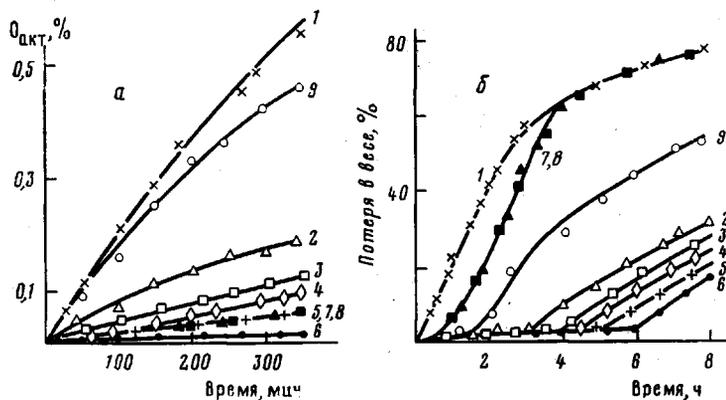


Рис. 4. Влияние наличия и положения заместителей в ароматическом ядре на ингибирующую активность ПАМ: окисление кумола с загущающей добавкой ПММА (0,01 вес.% ДАК; 90°, $\eta=3,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с) (а); термоокислительная деструкция ПММА при 220° (б) в присутствии добавок ПАМ, взятых в количестве 0,5 (а) и 0,25 вес.% (б): 1 – в отсутствие добавок, 2 – с добавкой ПФЭФМ, 3 – ПФМ-XII, 4 – ПТМ, 5 – ПФФМ, 6 – ПКМ, 7 – П_лКМ, 8 – ПДМ, 9 – П_лКМ

чем при использовании добавок ПФМ-I и ПФОМ-I (рис. 2, б, кривые 2, 10).

ПФОМ-II, вес. %	0,5	1,0	2,0	3,5
Потеря в весе ПММА на воздухе при 220° за 6 сут., %	44	8	5	5

Для образцов ПФОМ с $\bar{M}_n > 590$ не обнаружено зависимости ингибирующей активности от ММ [1], тогда как для ПФМ такая зависимость наблюдается. Последнее обстоятельство связано, видимо, с существованием для каждого представителя ПАМ своей критической ММ, лишь ниже определенного значения которой при данных условиях меняется реакционная способность ПАМ.

Возможно, в случае ПФМ критическая ММ смещена в сторону больших значений, чем в случае ПФОМ, так как ингибирующая активность добавок ПФМ, взятых в количестве 0,25 вес.%, увеличивается при переходе от ПФМ-I ($\bar{M}_n=350$) к ПФМ-VI ($\bar{M}_n=1760$) (рис. 2, а). Однако такая разница в поведении добавок ПФМ и ПФОМ может быть обусловлена также разницей их концентраций. В случае ПФМ (концентрация в ПММА 0,25 вес.%) уже незначительную разницу в ингибирующей активности добавок можно контролировать по индукционному периоду на ранней стадии (часы), что исключает возможность сглаживания эффекта хотя бы за счет

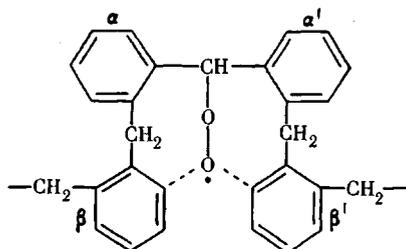
выбора иного временного масштаба (несколько часов, а не суток, как в работе [1], где добавку ПФОМ брали в количестве 1 вес. %). Для образцов ПФМ с $\bar{M}_n > 1760$ не обнаружена зависимость ингибирующей активности от ММ (рис. 2, а), при этом значения K и $T_{тек}$ также стабилизируются (табл. 1).

На скорость окисления до гидроперекиси загущенного кумола 0,5%-ная добавка дифенилметана (низкомолекулярный аналог ПФМ, $M=168$) практически не влияет; с увеличением же ММ ингибирующее действие ПФМ растет [3]. Так, если для ПФМ-II, ПФМ-IV и ПФМ-V ($\bar{M}_n=580, 870$ и 930 соответственно) $O_{акт}^{отн} = 1,38, 1,42$ и 1,5, то ПФМ-VIII ($\bar{M}_n=2370$) характеризуется более сильным замедляющим эффектом ($O_{акт}^{отн}=2,2$).

По данным ИК-спектров [8], образцы ПФМ с большей ММ содержат большее число моно- и меньшее *орто*-замещенных ароматических ядер вплоть до значений $\bar{M}_n=1760$, т. е. с ростом ММ до указанной величины имеет место рост разветвленности молекул ПФМ. Относительная величина K , приведенная в табл. 1, характеризует относительное содержание в олигомере *орто*- и монозамещенных ароматических ядер [8].

Исходя из предложенного для ПАМ механизма ингибирования свободнорадикальных процессов, протекающих с участием молекулярного кислорода [7], такого рода зависимость можно объяснить тем, что при достижении определенной ММ некоторые ароматические ядра молекулы ПАМ оказываются предельно замещенными, а метиленовые группы, ответственные за ингибирование, предельно затрудненными в пространственном отношении. При этом для них в той или иной мере будет ограничена степень доступности донора водорода в реакции образования гидроперекиси из соответствующего ароматического пероксирадикала.

Альтернативой этой реакции является мономолекулярное превращение пероксирадикала, например, во внутримолекулярный π -комплекс, ответственный за ингибирование того или иного свободнорадикального процесса в условиях затрудненного доступа донора водорода. При этом указанный комплекс скорее всего образуется с участием не α -ароматических ядер, как предполагалось ранее [7], а β -ароматических ядер, о чем свидетельствует отсутствие ингибирующего действия на свободнорадикальные процессы дифенилметана [3] и наличие такового в случае разветвленных структур ПФМ



На рис. 3 представлены данные, свидетельствующие о влиянии на ингибирующую активность разветвленности ПФМ, близких по ММ и полученных поликонденсацией хлористого бензила по реакции Фриделя-Крафтса в присутствии разных катализаторов [8]. По мере увеличения разветвленности (значение K уменьшается) (табл. 1) повышается ингибирующая активность в условиях окисления загущенного кумола и термooкислительной деструкции ПММА в следующем ряду: ПФМ-IX < ПФМ-X < ПФМ-IV < ПФМ-XI (катализаторы поликонденсации $AlCl_3, FeCl_3, TiCl_4, SnCl_4$ соответственно). В такую же последовательность указанные ПФМ выстраиваются по степени уменьшения молекулярной упорядоченности (данные рентгеноструктурного анализа) и по температуре текучести, которая падает с уменьшением порядка в структуре молекулы [8].

Таким образом, с ростом степени разветвленности и неупорядоченности в структуре молекулы увеличивается ингибирующая активность ПФМ.

В присутствии кислорода воздуха реакционная способность ПАМ в средах с повышенной (термоокислительная деструкция полимеров) и пониженной (полимеризация ММА) вязкостями различна, что проявляется в наличии эффекта ингибирования в первом случае и в отсутствии такового во втором [3,7]. Было высказано предположение [11], что с ростом вязкости среды затрудняется приводящая к образованию гидроперекиси бимолекулярная реакция пероксирадикала ПАМ с донором водорода.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что усиление ингибирующей активности ПАМ может быть достигнуто изменением не только характера среды, но и структуры ПАМ, в частности изменением их ММ и степени разветвленности. Сравнение рис. 4, а и б показывает, что ПАМ, за некоторыми исключениями, располагаются в один и тот же ряд (полифенилэтиленфениленметилен (ПФЭФМ) < ПФМ-ХII < политолуиленметилен (ПТМ) < полифенилфениленметилен (ПФФМ) < ПКМ) по ингибирующему действию как на окисление загущенного кумола, так и на термоокислительную деструкцию ПММА.

С ростом объема заместителей, расположенных в непосредственной близости от реакционноспособной метиленовой группы, наблюдается усиление ингибирующей активности (рис. 4). Поликумиленметилен (ПКМ), имеющий объемистый изопропильный заместитель в *орто*-положении к метиленовой группе [8], обладает максимальной ингибирующей активностью.

Количество и положение метильных заместителей в ароматическом ядре также заметно сказывается на реакционной способности ПАМ. Так, полидуриленметилен (ПДМ), имеющий четыре метильных заместителя в ароматическом ядре, является довольно сильным ингибитором окисления кумола (рис. 4, а, кривая 8). Поли-*м*-ксилиленметилен (ПмКМ) и поли-*п*-ксилиленметилен (ПпКМ) обладают разной ингибирующей активностью, несмотря на одинаковое число метильных заместителей в ароматическом ядре. Если ПмКМ почти не влияет на скорость окисления загущенного кумола, то ПпКМ ингибирует окисление так же, как и ПДМ.

Однако в отличие от всех рассмотренных выше ПАМ, ПДМ и ПпКМ ведут себя по-разному при ингибировании окисления загущенного кумола и термоокислительной деструкции ПММА, что связано, видимо, с тем, что они не растворяются ни в кумоле, ни в бензоле, в которых осуществляли совмещение стабилизатора с ПММА, ни в других растворителях при нормальных условиях. Наличие ингибирующего эффекта в первом случае, вероятно, обусловлено высокой молекулярной подвижностью окисляемого субстрата (кумола), а отсутствие такового во втором случае — малой поверхностью контакта между стабилизатором и полимером, с которым он не совместим.

Специальными опытами было показано, что ПДМ и ПпКМ в условиях окисления кумола при 110° не оказывают влияния на разложение образующейся гидроперекиси кумола.

Очевидно, что усиление ингибирующей активности ПАМ с введением объемистых заместителей, находящихся в непосредственной близости от реакционноспособной метиленовой группы, обусловлено той же причиной, что и рост ингибирующей активности, связанный с увеличением ММ и разветвленности молекулы ПАМ, а также, возможно, с увеличением вязкости среды. Все перечисленные факторы могут приводить к понижению доступности для донора водорода пероксирадикала, образующегося при окислении метиленовой группы цепи ПАМ, и, как следствие этого, к понижению вероятности образования гидроперекиси ПАМ.

Как и следовало ожидать, число ароматических ядер в элементарном звене ПАМ существенно влияет на его реакционную способность (рис. 5). Так, в ряду ПФМ — полинафтиленметилен (ПНМ) — полиантрациленметилен (ПАНМ-1) наиболее эффективным ингибитором в условиях окисления загущенного кумола и термоокислительной деструкции ПММА по индукционному периоду оказался ПАНМ-1 (рис. 5, кривая 4), что связано с мезомерным эффектом, который обуславливает более легкий отрыв водорода на стадии образования метинового радикала и может облегчать образование внутримолекулярного π -комплекса.

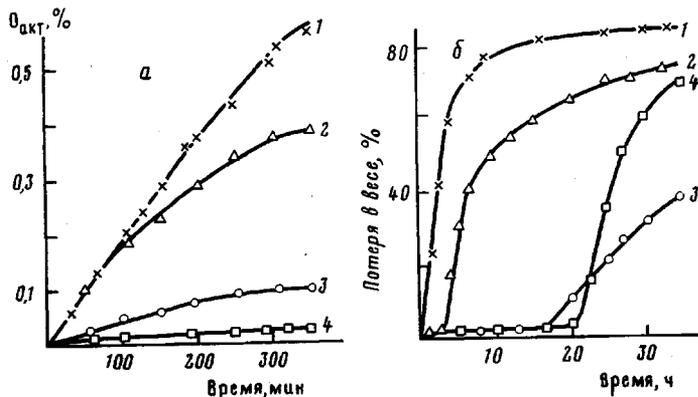


Рис. 5

Рис. 5. Влияние числа ароматических ядер в элементарном звене ПАМ на их реакционную способность: *a* – окисление загущенного кумола (0,01 вес. % ДАК; 90°, $\eta = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$); *б* – термоокислительная деструкция ПММА при 220° в присутствии добавок ПАМ, взятых в количестве 0,5 (*a*) и 0,25 вес. % (*б*): 1 – в отсутствие добавок, 2 – с добавкой ПФМ-II, 3 – ПНМ, 4 – ПАНМ-I

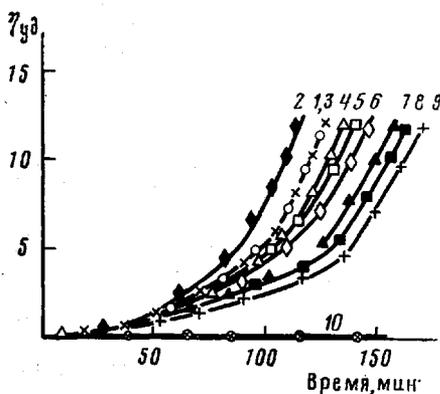


Рис. 6

Рис. 6. Изменение $\eta_{уд}$ реакционной массы в процессе инициированной полимеризации ММА при 60° в присутствии 0,5 вес. % ПБ и 1 вес. % добавок ПАМ: 1 – в отсутствие добавок, 2 – с добавкой ПФМ-V, 3 – П_лКМ, 4 – ПФЭФМ, 5 – ПФМ-XII, 6 – ПТМ, 7 – П_лКМ, 8 – ПДМ, 9 – ПФФМ, 10 – ПКМ

Не только дифенилметан, но и дикумилметан (смесь *орто*- и *пара*-изомеров, $M=252$, $T_{кип}=336^\circ$), дитолилметан (с преобладанием *орто*-изомеров над *пара*-изомерами, $M=196$, $T_{кип}=293^\circ$), а также синтезированные по способу [12] дидурилметан ($M=252$, $T_{пл}=135^\circ$), димезитилметан ($M=250$, $T_{пл}=133^\circ$) и по способу [13] ди- α -нафтилметан ($M=269$, $T_{пл}=107^\circ$), не влияют на скорость окисления загущенного кумола (ПММА=7,5 вес. %, $\bar{M}_v=2,3 \cdot 10^5$, $\eta=3,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$). Это свидетельствует о решающей роли молекулярной массы и длины цепи ПАМ на их ингибирующую способность, для проявления которой необходимо достичь некой минимальной величины. Возможно, это обусловлено необходимостью присутствия β -ароматических ядер, о чем говорилось выше. Не случайно все обследованные ПАМ, способные ингибировать свободнорадикальные процессы, содержат не менее четырех ароматических ядер. Наличие же объемистых заместителей в ароматическом ядре повышает ингибирующую активность ПАМ лишь при условии достижения минимальных критических размеров цепи ПАМ.

Поскольку ПАМ относятся к ингибиторам термоокислительной деструкции полимеров, которые можно вводить в мономерную композицию, представляло интерес оценить влияние добавок ПАМ на инициированную полимеризацию ММА. Все добавки ПАМ были взяты в количестве 1 вес. %. Полимеризацию ММА осуществляли в вискозиметре Оствальда, что давало возможность оценить глубину полимеризации по вязкости, не прерывая процесса. ММА и ПБ очищали обычным способом.

Из рис. 6 видно, что скорость инициированной блочной полимеризации ММА, проводимой на воздухе, незначительно возрастает в присутствии добавки ПФМ-V (причины такого ускорения обсуждаются в работе [5]), П_лКМ практически не влияет, а остальные ПАМ с пространственно затрудненными метиленовыми группами замедляют полимеризацию. ПАМ, содержащие алкильные, аралкильные и фенильные заместители по замедляющему действию на скорость полимеризации ММА располагаются в тот

же ряд, что и при действии на скорость окисления загущенного кумола и термоокислительную деструкцию ПММА, т. е. ПФЭФМ < ПФМ-ХИ < < ПТМ < ПФФМ < ПКМ.

Ингибирующее действие некоторых ПАМ с пространственно затрудненными метиленовыми группами уже в маловязкой среде обусловлено, видимо, как и в остальных случаях, тем, что взаимодействие пероксирадикала ПАМ с донором водорода затруднено. Однако на этот раз указанные затруднения целиком обусловлены структурой ПАМ.

Наибольшей ингибирующей активности в жидкофазных реакциях следует поэтому ожидать от ПАМ с ММ, превышающей критическую в данных условиях, от ПАМ с объемистыми пространственными заместителями и даже от нерастворимых в жидкой фазе, а лишь диспергированных ПАМ (рис. 4, а, кривые 7, 8). Последнее обстоятельство находит хорошее подтверждение в опытах по влиянию на окисление кумола ни в чем не растворимого полибензила, полученного по способу, описанному в работе [14]. Даже в отсутствие загущающей добавки введение 0,5% мелко диспергированного сшитого полибензила замедляет накопление активного кислорода за 350 мин окисления в 2,25 раза, в то время как такая же добавка ПФМ-V, например, не влияет на скорость окисления незагущенного кумола.

Как было показано ранее [7, 11], полиариленметиленовые ингибиторы не дают сигнала ЭПР и не являются полисопряженными системами. Таким образом, приведенные в этой статье данные демонстрируют возможность существования углеводородных неполисопряженных ингибиторов свободнорадикальных реакций, обусловленную их полимерной природой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чучин А. Е., Проскурин А. Л., Бебчук Т. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 900.
2. Иванилова О. Т., Чучин А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1660.
3. Чучин А. Е., Иванилова О. Т. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 449.
4. Чучин А. Е., Гашникова Н. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 194.
5. Чучин А. Е., Гандина О. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 483.
6. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиотровский К. В. В кн.: Международный симпозиум по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергических смесей. М.: ИХФ АН СССР, 1973, с. 70.
7. Чучин А. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1443.
8. Иванилова О. Т., Коршак В. В., Гашникова Н. П., Литвинова Л. Ф., Елинек В. О., Чучин А. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 386.
9. Колесников Г. С., Чучин А. Е., Боев Б. И. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 2, с. 1966.
10. Колесников Г. С., Чучин А. Е. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1753.
11. Чучин А. Е. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 1, с. 156.
12. Welch C. M., Hilton A. Smith. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 73, № 9, p. 4391.
13. Мощинская Н. К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводов и формальдегида. Киев: Техника, 1970, с. 98.
14. Филлипс Л. Химия и технол. полимеров, 1965, № 11, с. 13.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
20.XII.1980

POLYMERIC NATURE OF INHIBITING ACTION OF POLYARYLENE METHYLENES

Chuchin A. Ye., Ivanilova O. T.

Summary

The influence of molecular mass, branching, presence and position of alkyl, aralkyl and phenyl substituents in aromatic ring and number of aromatic rings in recurring unit of polyarylenemethylene additives on their reactivity in liquid-phase free-radical processes (the effect on the initiated oxidation of stiffened cumene at 90° and initiated polymerization of methyl methacrylate at 60°) as well as in conditions of thermooxidative degradation of PMMA at 220° is discussed. An increase of inhibiting activity of polyarylenemethylenes with increasing of molecular mass, degree of branching and introducing of bulky substituents is shown. The principal possibility of existence of hydrocarbon non-polyconjugated inhibitors of free-radical reactions as a result of their polymeric nature is for the first time proved.